

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002270896 A**

(43) Date of publication of application: **20.09.02**

(51) Int. Cl.

H01L 33/00
H01L 21/205

(21) Application number: **2001071604**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(22) Date of filing: **14.03.01**

(72) Inventor: **UDAGAWA TAKASHI**

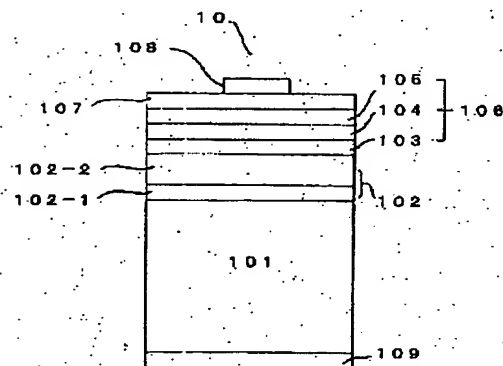
**(54) III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING
ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a III nitride semiconductor light-emitting element having a high light-emitting intensity by constituting it with a light-emitting part of a heterojunction structure provided on an Si single-crystal substrate of a III nitride semiconductor crystal layer of high quality, having few crystal defects density.

SOLUTION: A method for manufacturing the III nitride semiconductor light-emitting element having the high light-emitting intensity comprises the step of providing the light-emitting part having a barrier layer made of the III nitride semiconductor, containing nitrogen(N) and a group V element other than nitrogen and a light-emitting layer via a buffer layer on the Si substrate and having superior crystallinity of a lattice-matching heterojunction structure.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270896

(P2002-270896A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 33/00
21/205

H 0 1 L 33/00
21/205

C 5 F 0 4 1
5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-71604(P2001-71604)

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社総合研究所秩父研究室内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

Fターム(参考) 5F041 AA04 AA40 CA03 CA04 CA33

CA34 CA57 CA65 CA83

5F045 AA04 AB09 AB17 AB18 AC07

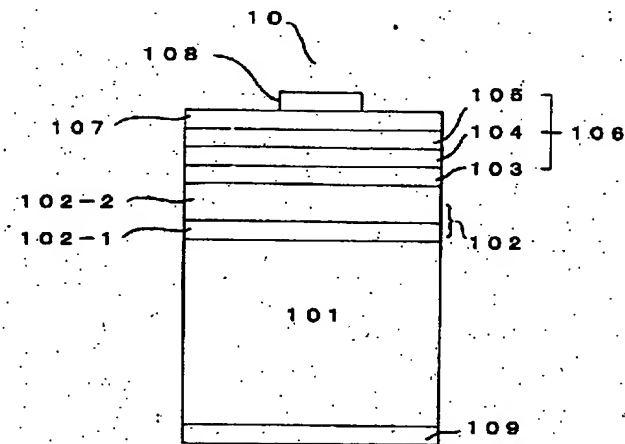
AC12 AF03 BB12 CA09 DA53

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 S i 単結晶基板上に設けるヘテロ接合構造の発光部を、結晶欠陥密度の少ない良質の I I I 族窒化物半導体結晶層から構成して高発光強度の I I I 族窒化物半導体発光素子を得る。

【解決手段】 S i 基板上に緩衝層を介して、窒素 (N) と窒素以外の第 V 族元素とを含む I I I 族窒化物半導体からなる障壁層と発光層とからなる格子整合系のヘテロ接合構造の結晶性に優れる発光部を設けることにより、高発光強度の I I I 族窒化物半導体発光素子を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性の珪素（Si）単結晶基板と、該基板上に設けられた緩衝層と、該緩衝層上に形成された、窒素（N）と窒素以外の第Ⅴ族元素とを含むⅢⅤ族窒化物半導体からなる障壁層と発光層とにより構成されるヘテロ接合構造の発光部とを備えてなるⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項2】緩衝層を、次に成長する高温結晶層より低温で成長した低温結晶層と、該低温結晶層上に低温結晶層より高温で成長した高温結晶層とからなる重層構造から構成したことを特徴とする請求項1に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項3】緩衝層を、リン（P）または砒素（As）と窒素（N）とを構成元素として含むⅢⅤ族窒化物半導体から構成したことを特徴とする請求項1または2に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項4】緩衝層を、リン（P）または砒素（As）と硼素（B）とを構成元素として含むⅢⅤ族化合物半導体から構成したことを特徴とする請求項1または2に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項5】障壁層を、窒素（N）と窒素以外の第Ⅴ族元素とを含み緩衝層に格子整合するⅢⅤ族窒化物半導体から構成したことを特徴とする請求項1乃至4に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項6】障壁層を、窒化リン化アルミニウム・ガリウム（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{P}_{1-y}$ ； $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ ）から構成したことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項7】発光層を、障壁層と格子整合する、窒素（N）と窒素以外の第Ⅴ族元素とを含むⅢⅤ族窒化物半導体から構成したことを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項8】発光層を、第ⅢⅤ族構成元素または第Ⅴ族構成元素の組成比（濃度）を異にする複数の相（phase）からなる多相構造の結晶層から構成したことを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項9】発光層を、窒化リン化ガリウム・インジウム（ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{P}_{1-y}$ ； $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ ）から構成したことを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子。

【請求項10】導電性の珪素（Si）単結晶基板上に緩衝層を設ける工程と、該緩衝層上に窒素（N）と窒素以外の第Ⅴ族元素とを含むⅢⅤ族窒化物半導体からなる障壁層と発光層とにより構成されるヘテロ接合構造の発光部を設ける工程を具備するⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項11】緩衝層を、次に成長する高温結晶層より低温で成長した低温結晶層と、該低温結晶層上に低温結晶層より高温で成長した高温結晶層とからなる重層構造

から構成したことを特徴とする請求項10に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項12】緩衝層を、リン（P）または砒素（As）と窒素（N）とを構成元素として含むⅢⅤ族窒化物半導体から構成したことを特徴とする請求項10または11に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項13】緩衝層を、リン（P）または砒素（As）と硼素（B）とを構成元素として含むⅢⅤ族化合物半導体から構成したことを特徴とする請求項10または11に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項14】障壁層を、窒素（N）と窒素以外の第Ⅴ族元素とを含み緩衝層に格子整合するⅢⅤ族窒化物半導体から構成したことを特徴とする請求項10乃至13に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項15】障壁層を、窒化リン化アルミニウム・ガリウム（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{P}_{1-y}$ ； $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ ）から構成したことを特徴とする請求項10乃至14の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項16】発光層を、障壁層と格子整合する窒素（N）と窒素以外の第Ⅴ族元素とを含むⅢⅤ族窒化物半導体から構成したことを特徴とする請求項10乃至15の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項17】発光層を、第ⅢⅤ族構成元素または第Ⅴ族構成元素の組成比（濃度）を異にする複数の相（phase）からなる多相構造の結晶層から構成したことを特徴とする請求項10乃至16の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項18】発光層を、窒化リン化ガリウム・インジウム（ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{P}_{1-y}$ ； $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ ）から構成したことを特徴とする請求項10乃至17の何れか1項に記載のⅢⅤ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Si単結晶を基板として、近紫外光から短波長の可視光を放射できるヘテロ（異種）接合構造の発光部を擁するⅢⅤ族窒化物半導体発光素子を構成するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】電気絶縁性のサファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶）に代替して、珪素（Si）単結晶（シリコン）を基板としてⅢⅤ族窒化物半導体発光ダイオード（LED）を構成する技術が開示されている（Electron. Lett., 33（23）（1997）、1986～1987頁参照）。導電性を有するSi単結晶を基板とすれば、基板裏面に電極を敷設でき、簡便にLED

を構成できる利点がある。また、Si単結晶を基板とすれば、劈開を利用して簡便に個別の素子(チップ)に分割できる利点もある(Appl. Phys. Lett., 72(4)(1998)、415~417頁参照)。

【0003】Si単結晶を基板とする従来のIII族窒化物半導体発光素子では、Si単結晶基板表面上に比較的低温で成膜した低温緩衝層を設けるのが通例となっている(上記のAppl. Phys. Lett. 参照)。低温緩衝層は、Si単結晶基板との格子ミスマッチ(lattice mismatch)を緩和して、結晶性に優れるpn接合型ヘテロ接合構造の発光部の構成層を得るために設置するものである。従来では、低温緩衝層を窒化アルミニウム(AlN)から構成する例が知られている(特開平10-242586号公報)。

【0004】また、リン化硼素(BP)から低温緩衝層を構成する技術が知られている(特開平2-288388号公報)。また、リン化硼素からなる低温緩衝層上に同じくリン化硼素(BP)からなる高温緩衝層を積層させた重層構造から緩衝層を構成する例が知られている(米国特許6,029,021号)。Si単結晶等の立方晶結晶基板上にリン化硼素(BP)緩衝層を介して設けた発光部を利用してIII族窒化物半導体LEDを構成する技術も開示されている(特開平2-288371号公報)。閃亜鉛鉱(zincblend)結晶型のBP単結晶層からなる緩衝層上に設けた発光部は、立方晶のIII族窒化物半導体層から構成されるものとなっている(上記の特開平2-288371号公報)。

【0005】従来のSi単結晶を基板とするIII族窒化物半導体発光素子では、緩衝層上に設けるヘテロ接合発光部は窒素(N)を唯一の第V族構成元素とするIII族窒化物半導体結晶層から構成されるものとなっている。例えば、窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶層($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から構成されている(特開平10-321911号公報)。具体的には、n形及びp形 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ からなるクラッド層と、GaNからなる発光層とからpn接合型DH構造発光部を構成する例がある(特開平10-242586号公報)。この様に、Si単結晶を基板とする従来のIII族窒化物半導体LEDには、格子定数を異にするIII族窒化物半導体層から構成される格子不整合構造の発光部が具備されるものとなっていた(上記の①Appl. Phys. Lett., 72(4)(1998)及び②Electron. Lett., 33(23)(1997)参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のIII-V族化合物半導体発光素子のpn接合型DH構造の発光部は、上記の如く格子不整合系の積層構造となっている。このため、下部クラッド層を下地層として積層された発光層

は、格子の「ミスマッチ(mismatch)」に起因して発生するミスフィット転位等の結晶欠陥を多量に含む結晶性に劣るものとなり、発光強度の増大に支障を来している問題点あった。発光層から出射される発光の強度は発光層の結晶性が良好である程、高くなる。従って、高発光強度のIII族窒化物半導体発光素子を得るには、格子の不整合性に起因する結晶欠陥の密度の低い結晶層から発光層を構成する必要がある。

【0007】また、発光層と上部クラッド層とが格子整合の関係にない場合、クラッド層の結晶性も乱れたものとなる。上部クラッド層の内部にミスフィット転位等が多量に含まれていると、転位を介して、素子駆動電流が局所的に且つ集中的に発光層に流通してしまう問題点がある。下地層となす発光層の結晶性が格子の不整合性により上記の如く粗悪であると、上層の上部クラッド層の品質も尚更、劣悪なものとなる。このため、発光層の全面の広範囲に亘り、素子動作電流を分配できず、発光面積の拡張に支障を来している。発光層の広範囲に亘り平面的に素子駆動電流を分配するには、結晶品質に優れる発光層上に、これまた結晶性に優れる上部クラッド層を積層する必要がある。

【0008】高発光強度のIII族窒化物半導体発光素子を得るには、素子駆動電流を発光層の広範囲に亘り拡散できる結晶性に優れるIII族窒化物半導体層から発光部を構成する必要がある。また、発光層自体も結晶性に優れるIII族窒化物半導体層から構成するのが肝要となる。本発明では、発光部を互いに格子整合の関係にあるIII族窒化物半導体層から構成することにより、格子不整合性に起因して発生する結晶欠陥密度の低い良質のIII族窒化物半導体層から発光部を構成する手段を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、(1)導電性の珪素(Si)単結晶基板と、該基板上に設けられた緩衝層と、該緩衝層上に形成された、窒素(N)と窒素以外の第V族元素とを含むIII族窒化物半導体からなる障壁層と発光層とにより構成されるヘテロ接合構造の発光部とを備えてなるIII族窒化物半導体発光素子である。

【0010】また本発明は、(1)に記載の発明に加えて、(2)緩衝層を、次に成長する高温結晶層より低温で成長した低温結晶層と、該低温結晶層上に低温結晶層より高温で成長した高温結晶層とからなる重層構造から構成することが好ましい。

【0011】また本発明は、(1)または(2)に記載の発明に加えて、(3)緩衝層を、リン(P)または砒素(As)と窒素(N)とを構成元素として含むIII族窒化物半導体から構成することが好ましい。

【0012】また本発明は、(1)または(2)に記載の発明に加えて、(4)緩衝層を、リン(P)または砒

素(As)と硼素(B)とを構成元素として含むIII-V族化合物半導体から構成することが好ましい。

【0013】また本発明は、(1)乃至(4)に記載の発明に加えて、(5)障壁層を、窒素(N)と窒素以外の第V族元素とを含み緩衝層に格子整合するIII族窒化物半導体から構成することが好ましい。

【0014】また本発明は、(1)乃至(5)に記載の発明に加えて、(6)障壁層を、窒化リン化アルミニウム・ガリウム($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_1-y\text{Py}$; $0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$)から構成することが好ましい。

【0015】また本発明は、(1)乃至(6)に記載の発明に加えて、(7)発光層を、障壁層と格子整合する、窒素(N)と窒素以外の第V族元素とを含むIII族窒化物半導体から構成することが好ましい。

【0016】また本発明は、(1)乃至(7)に記載の発明に加えて、(8)発光層を、第III族構成元素または第V族構成元素の組成比(濃度)を異にする複数の相(phase)からなる多相構造の結晶層から構成することが好ましい。

【0017】また本発明は、(1)乃至(8)に記載の発明に加えて、(9)発光層を、窒化リン化ガリウム・インジウム($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_1-y\text{Py}$; $0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$)から構成することが好ましい。

【0018】また本発明は、(10)導電性の珪素(Si)単結晶基板上に緩衝層を設ける工程と、該緩衝層上に窒素(N)と窒素以外の第V族元素とを含むIII族窒化物半導体からなる障壁層と発光層とにより構成されるヘテロ接合構造の発光部を設ける工程を具備するIII族窒化物半導体発光素子の製造方法である。

【0019】また本発明は、(10)に記載の発明に加えて、(11)緩衝層を、次に成長する高温結晶層より低温で成長した低温結晶層と、該低温結晶層上に低温結晶層より高温で成長した高温結晶層とからなる重層構造から構成することが好ましい。

【0020】また本発明は、(10)乃至(11)に記載の発明に加えて、(12)緩衝層を、リン(P)または砒素(As)と窒素(N)とを構成元素として含むIII族窒化物半導体から構成することが好ましい。

【0021】また本発明は、(10)乃至(11)に記載の発明に加えて、(13)緩衝層を、リン(P)または砒素(As)と硼素(B)とを構成元素として含むIII-V族化合物半導体から構成することが好ましい。

【0022】また本発明は、(10)乃至(13)に記載の発明に加えて、(14)障壁層を、窒素(N)と窒素以外の第V族元素とを含み緩衝層に格子整合するIII族窒化物半導体から構成することが好ましい。

【0023】また本発明は、(10)乃至(14)に記載の発明に加えて、(15)障壁層を、窒化リン化アルミニウム・ガリウム($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_1-y\text{Py}$; $0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$)から構成することが好ましい。

【0024】また本発明は、(10)乃至(15)に記載の発明に加えて、(16)発光層を、障壁層と格子整合する窒素(N)と窒素以外の第V族元素とを含むIII族窒化物半導体から構成することが好ましい。

【0025】また本発明は、(10)乃至(16)に記載の発明に加えて、(17)発光層を、第III族構成元素または第V族構成元素の組成比(濃度)を異にする複数の相(phase)からなる多相構造の結晶層から構成することが好ましい。

10 【0026】また本発明は、(10)乃至(17)に記載の発明に加えて、(18)発光層を、窒化リン化ガリウム・インジウム($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_1-y\text{Py}$; $0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$)から構成することが好ましい。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施形態では、n形またはp形の低抵抗の導電性Si単結晶を基板としてIII族窒化物半導体LED用途の積層構造体を構成する。比抵抗(抵抗率)にして $10 \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下の良好な導電性のSi単結晶は基板として好適に利用できる。Si単結晶基板の面方位は $\{100\}$ 、 $\{110\}$ または $\{111\}$ 等から選択できる。これら低ミラー指数面より角度に数度から数十度の範囲で傾斜した面方位を有するSi単結晶も基板として利用できる。 $\{111\}$ 結晶面は、 $\{100\}$ 結晶面に比較してSi原子が稠密に存在している。このため、緩衝層の構成元素のSi単結晶内への拡散、侵入が有効に抑制され、III-V族化合物半導体からなる緩衝層を成膜するに好都合となる。 $\{311\}$ や $\{511\}$ 等の高次のミラー指数面を有するSi単結晶もチャネリング(channeling)によるSi単結晶基板への緩衝層構成元素の侵入を抑制するに効果がある。しかし、基板表面の面方位を反映して上層の成長方位も高次のものとなり、個別のLEDへの裁断が複雑となるなどの不都合を生ずる場合がある。

【0028】第1の実施形態に係わるIII族窒化物半導体発光素子用途の積層構造体は、上記のSi単結晶基板の表面上に緩衝層及び発光部の構成層等を順次、積層して構成する。緩衝層上の発光部は単一ヘテロ接合(SH)構造または二重ヘテロ接合(DH)構造から構成できる。発光部上には、電極形成用途のコンタクト(contact)層や電流狭窄層等を設置することができる。例えば、上部クラッド層またはコンタクト層上に第1の導電型の電極を設け、Si単結晶基板裏面に第2の導電型の電極を設ければ本発明に係わるIII族窒化物半導体LEDを構成できる。また、例えば、電流狭窄層に接するコンタクト層とSi単結晶基板の裏面とに各々、第1及び第2の電極を設置して、本発明に係わるIII族窒化物半導体レーザダイオード(LD)を構成できる。本発明では、Si単結晶基板の導電性を利用して50 基板裏面に簡便に電極を形成することができる。

【0029】本発明の第2の実施形態では、緩衝層を、次に成長する高温結晶層より低温で成長する低温結晶層と、その上に低温結晶層の成長温度よりも高温で成長させた単結晶の高温結晶層を重ねさせた重層構造から構成することが望ましい。この重層構造は、特にSi単結晶とは格子定数を異にする、例えばリン化硼素(BP:格子定数=4.538Å)や砒化硼素(BAs:格子定数=4.777Å)から緩衝層を構成する場合に効果が発揮される。低温で成長させた低温結晶層は、Si単結晶との格子ミスマッチ(mismatch)を緩和して、結晶性に優れる高温結晶層をもたらす作用を有する。即ち、緩衝層を上記の様な重層構造から構成することに依り、良好な結晶性の発光部を構成するに有効となる下地層としての高温結晶層を擁する緩衝層を構成できる。例えばリン化硼素(BP)からなる低温結晶層上には、約16%に及ぶSi単結晶との格子ミスマッチ(「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24, No. 2 (1997)、150頁参照)の悪影響が回避され、ミスフィット転位等の結晶欠陥密度の少ない良質のBP高温結晶層がもたらされる。

【0030】低温結晶層を非晶質体を主体として構成すると、Si単結晶基板との格子ミスマッチを緩和するに特に効果が挙げられる。従って、低温結晶層の成長温度としては、非晶層が得られる低温とするのが好適である。例えば、非晶質を主体とするリン化硼素(BP)結晶層を得るには、例えば、約250℃~約750℃が適する。層厚としては、一般に数ナノメートル(nm)から数十nmが適する。高温結晶層は単結晶層であるのが最適であり、従って、成長温度としては単結晶層が得られる温度が適する。リン化硼素(BP)単結晶を得るには、750℃~1200℃が適する(米国特許6,069,021号)。高温結晶層を低温結晶層と必ずしも同一の材料から構成する必要はないが、双方を同一の素材から構成することにより、良質の単結晶層からなる高温結晶層が得られる。高温結晶層は、Si単結晶基板と同一の伝導形の導電性の層であるのが適する。薄膜の低温結晶層にもSi単結晶基板と同一の伝導性が得られる様に不純物ドーピングを施すと、LEDにあっては、順方向電圧(Vf)の低減に効果が挙げられる。

【0031】Si単結晶基板上に設ける緩衝(buffer)層を、Si単結晶(格子定数=5.4309Å)と同一の格子定数とすることができ、Si単結晶と格子整合する半導体材料から構成すると、格子不整合に起因する結晶欠陥の少ない良質の緩衝層がもたらされる利点がある。例えば、緩衝層を立方晶の窒化リン化ガリウム混晶(GaN_{0.02}P_{0.98})、窒化砒化ガリウム混晶(GaN_{0.19}As_{0.81})、窒化リン化インジウム混晶(InN_{0.49}P_{0.51})及び窒化砒化インジウム混晶(InN_{0.58}As_{0.42})から構成すればよい。即ち、リン(P)または砒素(As)と窒素(N)とを含むIII

族窒化物半導体からはSi単結晶基板と格子整合する緩衝層を構成できる。従って、本発明の第3の実施形態では、緩衝層を、上記の様なリンまたは砒素と窒素とを含有するIII族窒化物半導体から構成するのが好ましい。緩衝層の伝導形はSi単結晶基板の伝導形に合致させるのが望ましい。

【0032】緩衝層はまた、例えばリン化硼素(BP)または砒化硼素(BAs)などから構成できる。更に、リン化硼素ガリウム混晶(B_{0.02}Ga_{0.98}P)及び砒化硼素ガリウム混晶(B_{0.25}Ga_{0.75}As)等からはSi単結晶に格子整合する緩衝層を構成できる。Si単結晶に格子整合する緩衝層は、リン化硼素インジウム混晶(B_{0.33}In_{0.67}P)及び砒化硼素インジウム混晶等(B_{0.40}In_{0.60}As)からも構成できる。従って、本発明の第4の実施形態の緩衝層は、上記の様なリン(P)または砒素(As)と硼素(B)とを含有するIII-V族化合物半導体から構成するのが好ましい。緩衝層の伝導形はSi単結晶基板のそれに合致させるのが望ましい。

【0033】Si単結晶に格子整合を果たす上記の様なIII族窒化物半導体或いはIII-V族化合物半導体から緩衝層を構成する場合にあっても、緩衝層を低温結晶層および高温結晶層からなる重層構造とすると更に、結晶性に優れる緩衝層が得られる。この場合、低温結晶層はSi単結晶と同一の格子定数を与える組成の材料から構成すると格子ミスマッチを解消して、結晶性に優れる緩衝層を得るに有効となる。低温結晶層としての望ましい結晶形態及び概略の成長温度は上記のとおりである。低温結晶層と高温結晶層とは異なる材料から構成しても良いが、同一の材料から構成すると優れた結晶性の緩衝層を得ることができる。例えば、B_{0.33}In_{0.67}Pから低温結晶層及び高温結晶層を構成する。高温結晶層を低温結晶層と格子整合する組成から層厚の増加方向に勾配を付して、表面で例えば、発光部の構成層に格子整合する組成とした組成勾配層から構成することもできる。

【0034】本発明では、緩衝層上に設けるpn接合型ヘテロ接合の発光部を窒素(N)と窒素(N)以外の第V族元素を含むIII族窒化物半導体層(以下、複V族混晶層と称す。)から構成する。特に、緩衝層と格子整合の関係にある複V族混晶層から構成する。複V族混晶層からは、リン(P)または砒素(As)を含むIII-V族化合物半導体からなる緩衝層に格子整合する下部クラッド層等の障壁層を構成できる利点がある。即ち、格子ミスフィットに起因して発生するミスフィット転位等の結晶欠陥密度が低く、結晶性に優れる障壁層を構成できる。従って、本発明の第5の実施形態では、緩衝層に格子整合する窒素(N)と窒素(N)以外の第V族元素を含むIII族窒化物半導体層(複V族混晶)から障壁層を構成するのが好ましい。

【0035】緩衝層を構成する材料の格子定数を D_1 とし、障壁層の構成材料の格子定数を D_2 とすれば、緩衝層に対する障壁層の格子のミスマッチ度(= δ)は、関係式 δ (単位: %) = $| (D_1 - D_2) / D_1 | \times 100$ で与えられる。緩衝層よりも障壁層の構成材料の格子定数が大である場合、即ち、 $D_1 < D_2$ の条件下では δ は負値となる。 $D_1 > D_2$ の条件では、ミスマッチ度(δ)は逆に正值を採る。正負何れであっても δ が大である程、格子ミスマッチの度合いは増加する。緩衝層に格子整合する障壁層とは、上記の関係式で算出される δ (%) が $\pm 3\%$ 以内である複V族混晶からなる障壁層を云う。格子ミスマッチ度が $\pm 3\%$ 以内であれば、障壁作用を発揮できる結晶欠陥密度の小さな良質の障壁層を構成できる。

【0036】更に、 $D_1 = D_2$ の条件では、ミスマッチ度(= δ)は0となり、格子整合の関係となる。緩衝層と格子整合の関係にある材料から構成される障壁層は、より結晶性に優れたものとなり、障壁層を構成するに好適となる。本発明の第6の実施形態では、窒化リン化アルミニウム・ガリウム ($Al_xGa_{1-x}N_{1-y}Py$; $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$) からなる複V族混晶から緩衝層と格子整合する障壁層を構成するのが好ましい。例えば、n形またはp形のリン化硼素(BP、格子定数=4.538 Å)からなる緩衝層上には、窒素組成比を0.03(=3%)とする立方晶の窒化リン化ガリウム($GaN_{0.97}P_{0.03}$)からなる障壁層を積層する。また、砒化硼素(BAs、格子定数=4.777 Å)からなる緩衝層上には、それと格子整合する窒素組成比を0.72とする立方晶の $GaN_{0.72}P_{0.28}$ を障壁層として積層する。障壁層の伝導形はSi単結晶基板及び緩衝層の伝導形に合致させるのが通例である。酸素(O)等の深い準位を形成する不純物を含む高抵抗のIII族窒化物半導体薄膜も障壁層等としても利用できる。

【0037】本発明の第7の実施形態では、下部クラッド層等の障壁層上には、当該障壁層に格子整合する複V族混晶層からなる発光(活性)層を積層するのが好ましい。障壁層と格子整合の関係にあるIII族窒化物半導体から発光層を構成すれば、ミスフィット転位等の結晶欠陥密度の低い結晶性に優れる発光層がもたらされる利点がある。格子整合とは、上記の関係式により算出される格子ミスマッチ度(= δ)が $\pm 3\%$ 以下であることを云う。例えば、立方晶の $GaN_{0.97}P_{0.03}$ (格子定数=4.538 Å)からなる障壁層上には、インジウム(In)組成比を0.10とする窒化リン化ガリウム・インジウム($Ga_{0.90}In_{0.10}N_{0.97}P_{0.03}$; 格子定数=4.585 Å)を積層して発光層を構成する。 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 障壁層と $Ga_{0.90}In_{0.10}N_{0.97}P_{0.03}$ 発光層との格子ミスマッチ度は、障壁層の格子定数を基準とすれば約1.1%となる。

【0038】発光層は不純物を故意に添加していないア

ンドープ(undoped)の複V族混晶層から構成できる。また、p形及びn形の不純物をドーピングした複V族混晶層から構成できる。n形或いはp形緩衝層または障壁層を得る場合と同様に、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)や亜鉛(Zn)がp形ドーパントとして使用できる。n形ドーパントの例には、Siや錫(Sn)等の第IV族元素或いは硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)等の第V族元素が使用できる。炭素(C)等の両性不純物もドーパントとして利用できる。緩衝層並びに障壁層には、例えば、LEDにあって順方向電圧(Vf)の徒な増加を来さない程度のキャリア濃度を顕現する様に不純物が添加されているのが望ましい。キャリア濃度としては概ね、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲が適する。この範囲のキャリア濃度は、不純物を多量にドーピングすることもなく帛結できる。このため、ドーピング不純物と複V族混晶の構成元素との原子半径の差異に因る複V族混晶の格子定数の変化を抑制でき、障壁層との格子整合性を乱すことなく良質の発光層をもたすことができる。約 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を越える高いキャリア濃度を得るがために多量に不純物をドーピングすると障壁層を構成する結晶層との間に歪が発生する場合がある。このため、発光層と障壁層間で良好な格子整合性が維持できなくなり、結晶性に優れる発光層を得るに不都合となる。

【0039】本発明の第8の実施形態では、発光層を多相構造の複V族混晶から構成するのが好ましい。多相(multi-phase)構造とは、複V族混晶を構成する第III族元素または第V族元素の組成を互いに異にする相(phase)または結晶塊(domain)の集合体からなる構造を指す。例えば、一般式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{1-\alpha-\beta}N_{1-y}My$ ($0 \leq \alpha \leq 1$, $0 \leq \beta \leq 1$, $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$, $0 < y < 1$, Mは窒素以外の第V族元素を示す。)で表記される複V族混晶にあって、アルミニウム(Al)組成比(= α)またはガリウム(Ga)組成比(= β)またはインジウム(In)組成比(= $1 - \alpha - \beta$)を相違する結晶相の集合体からなる発光層である。または、窒素(N)組成比(= Y)或いは窒素(N)とは別の第V族元素(= M)、例えば、リン(P)や砒素(As)等の組成比(= $1 - Y$)を相違する複数の相からなる発光層である。

【0040】具体的には、例えば、立方晶の窒化リン化ガリウム・インジウム($Ga_{\beta}In_{1-\beta}N_{1-y}Py$; $0 \leq \beta \leq 1$, $0 < y < 1$)にあって、インジウム組成比(= $1 - \beta$)を相違する複数の相からなる発光層である。また、リン組成比(= Y)を相違する複数の相からなる発光層である。或いは、立方晶の窒化砒化ガリウム・インジウム($Ga_{\beta}In_{1-\beta}N_{1-y}As_y$; $0 \leq \beta \leq 1$, $0 < y < 1$)にあって、ガリウム組成比(= β)や砒素組成比(= Y)を相違する複数の相から構成された発光層である。多相構造発光層の内部は一般には、同層を主体的

に構成する主体相 (matrix phase) と主体相内に散在する従属相 (sub-phase) とからなる組織となっている。占有体積が大きい割合をなす主体相は複V族混晶の単結晶体が層状に累積した構成となっているのが通例である。一方、従属相は一般にはナノメートル (nm) サイズの略球状または島状の微結晶体、或いはミクロンメートル (μm) サイズの塊状体として存在する。従属相では、一般に第III族構成元素の組成比が主体相よりも大である。

【0041】複V族混晶の発光層は、例えば、第III族元素の有機化合物を原料とする有機金属熱分解気相成長法 (MOCVD法) 等の気相成長手段を用いて成長できる。多相構造の発光層を得るには第III族元素源として、トリメチル (trimethyl) 化合物に比較して易分解性のトリエチル (triethyl) 化合物を用いる成長手法が有効である。また、イソブチル基等の側鎖基を化合物も有効に利用できる。例えば、トリエチル硼素 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) は硼素 (B) 源として、トリエチルガリウム ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$) はガリウム (Ga) 源として好適に利用できる。また、トリイソブチル (triisobutyl) アルミニウム ($(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$) はアルミニウム (Al) 源として好適に利用できる。多相構造のインジウムを含むIII-V族化合物半導体層を得るには、特に、結合価を1価とするシクロペンタジエニルインジウム ($\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$) が好適なインジウム源となる (日本国特許第2098388号参照)。アンモニア (NH_3) やホスフィン (PH_3) またはアルシン (AsH_3) 等のルイス (Lewis) 塩基性分子との気相ポリマー (polymer) 化反応が回避され (J. Crystal Growth, 107 (1991), 360~364頁参照)、しかも易分解性であるため効率的にインジウムの液滴を形成できる利点があるためである。

【0042】多相構造の発光層は、例えば、上記の様な易分解性の第III族構成元素の有機金属原料を第V族源よりも時間的に先んじて予め障壁層の表面に供給しつつ、その後、第V族源を成長反応系へ供給する手法により効率的に形成できる。第V族源には例えば、アルシン (AsH_3) やホスフィン (PH_3) 等が利用できる。第V族源の供給を開始する時期は、障壁層の表面に第III族源の熱分解により第III族構成元素からなる液滴 (droplet) が構成された後であるのが適する。発光層の成長温度を高温に設定する程、第V族源の供給を遅延する時間は短縮する。高温では第III族源の熱分解がより顕著となるため液滴が形成され易くなるからである。一方で、高温環境下である程、障壁層を構成する第V族元素の揮散が激しくなる。従って、高温での表面状態の悪化を防止する観点からしても高温成長時に於ける遅延時間は短縮させる。約1000℃~約1100℃でのMOCVD法による複V族混晶層の成長にあつ

て、遅延時間は数秒から約60秒以内とするのが望ましい。

【0043】多相構造の発光層を形成するに際し、成長温度をより高温とすると、より大きな体積の従属相が得られ易くなる。高温環境下では、液滴相互の合着や融合が顕著となり易くなる結果、体積の大きな液滴が形成され易い。従属相は液滴に第V族源が溶解してやがて化し、固化して形成されると思量され、大きな液滴からは体積の大きな従属相が帰結される。成長温度を略同一とした場合、上記の遅延時間を長くする程、大きな液滴、即ち、大きな従属相がもたらされる傾向がある。例えば、1100℃で成長させた多相構造の $\text{Ga}_{0.92}\text{P}_{0.08}$ からなる複V族混晶内には、数nmから数十nm程度の量子ドット (quantum dot) 様の微結晶体からなる従属相に加えて、数 μm から約30 μm の結晶塊からなる従属相の存在が認知される場合がある。

【0044】特に、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{Py}$ ($0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$) で表記される複V族混晶からは、障壁層との障壁の差を好適とする多相構造の発光層を構成できる。障壁層と発光層との障壁差を適度に維持できれば、発光の「閉じ込め」効果を十分に発揮できるヘテロ接合発光部を好都合に構成できる。例えば、 $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}_{0.95}\text{P}_{0.05}$ 障壁層と $\text{Ga}_{0.95}\text{P}_{0.05}$ 発光層とからは、禁止帯幅の差異を約0.3eVとする単一或いは二重ヘテロ接合発光部を構成できる。本発明の第9の実施形態の発光層は、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{Py}$ ($0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$) から構成するのが好ましい。

【0045】

【作用】本発明に記載の緩衝層は、Si単結晶基板との格子ミスマッチを緩和して、結晶性に優れる障壁層をもたらし作用を有する。また、結晶性に優れた障壁層は、結晶性に優れる発光層をもたらし作用を有する。

【0046】

【実施例】(実施例1) Si単結晶上にリン化硼素 (BP) 緩衝層を介して設けた格子整合系の発光部を具備したIII族窒化物半導体LEDを例にして本発明を具体的に説明する。本実施例に係わるLED10の断面模式図を図1に示す。

【0047】基板101には、硼素 (B) ドープでp形の(111)面を有するSi単結晶を用いた。基板101上にはリン化硼素 (BP) からなる低温結晶層102-1を堆積した。低温結晶層102-1はトリエチル硼素 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) /ホスフィン (PH_3) /水素 (H_2) 系常圧MOCVD法により、350℃で成長させた。低温結晶層102-1の層厚は約12nmとした。低温結晶層102-1の表面には、上記のMOCVD気相成長手段を利用して、1100℃でマグネシウム (Mg) をドーピングしたp形BP層を高温結晶層102-2として積層した。マグネシウムのドーピング源にはビスシクロペンタジエニルマグネシウム (bis- (C

5H4) 2Mg) を用いた。高温結晶層 102-2 のキャリア濃度は約 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。層厚は 500 nm とした。低温結晶層 102-1 と高温結晶層 102-2 との重層構造から緩衝層 102 を構成した。

【0048】高温結晶層 102-2 上には、リン化硼素 (BP) と格子整合するアルミニウム組成比を 0.10 (=10%) とし、リン (P) 組成比を 0.03 (=3%) とするマグネシウムドーピングで p 形の窒化リン化アルミニウム・ガリウム ($\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{No}_{0.97}\text{Po}_{0.03}$) 層を下部クラッド層 104 として積層した。高温結晶層 102-2 をなす BP (格子定数 = 4.538 \AA) と下部クラッド層 103 の $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{No}_{0.97}\text{Po}_{0.03}$ 混晶層 (格子定数 = 4.526 \AA) との格子ミスマッチ度は、高温結晶層 102-2 の格子定数を基準として約 0.3% であった。立方晶 $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{No}_{0.97}\text{Po}_{0.03}$ 障壁層 103 は、トリメチルアルミニウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) / トリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) / $\text{PH}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系常圧 MOCVD 法により 1100 °C で成長させた。下部クラッド層 103 のキャリア濃度は約 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は約 500 nm とした。

【0049】下部クラッド層 103 上には、層厚を約 10 nm とする n 形の立方晶窒化リン化ガリウム ($\text{GaNo}_{0.95}\text{Po}_{0.05}$) からなる発光層 104 を積層した。発光層 104 の格子定数は 4.557 \AA であり、下部クラッド層 103 と発光層 104 との格子ミスマッチ度は、下部クラッド層 103 の格子定数を基準にしてマイナス (一) 約 0.7% となった。発光層 104 は、トリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) / $\text{PH}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系常圧 MOCVD 法により 1100 °C で成長させた。

【0050】発光層 104 の表面上には、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}/(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{PH}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系常圧 MOCVD 法により 1100 °C で上部クラッド層 105 を積層した。上部クラッド層 105 は Si ドーピングで n 形の $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{No}_{0.97}\text{Po}_{0.03}$ 層 (格子定数 = 4.526 \AA) から構成した。上部クラッド層 105 と立方晶 $\text{GaNo}_{0.95}\text{Po}_{0.05}$ 発光層 104 との格子ミスマッチ度は、発光層 104 を基準として約 0.7% となった。上部クラッド層 106 のキャリア濃度は約 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は 125 nm とした。下部クラッド層 103 と発光層 104 と上部クラッド層 105 とから格子整合系の pn 接合型ダブルヘテロ接合構造の発光部 106 を構成した。

【0051】上部クラッド層 105 上には、n 形リン化硼素 (BP) からなる電流拡散層 107 を積層させた。電流拡散層 107 をなす Si ドーピングの BP 層は、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系常圧 MOCVD 法により、1100 °C で成長させた。電流拡散層 107 の層厚は約 50 nm とし、また、キャリア濃度は約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に設定した。

【0052】上記の各層の積層が終了した p 形 Si 単結晶基板 101 の表面には、アルミニウム (Al) からなる p 形オーミック (Ohmic) 電極 109 を形成した。また、電流拡散層 107 の表面の中央には、金 (Au) からなる n 形オーミック電極 108 を配置した。p 形オーミック電極 108 の直径は約 $130 \mu\text{m}$ とした。然る後、基板 101 とした Si 単結晶を [211] 方向に平行及び垂直な方向に裁断して、一辺を約 $300 \mu\text{m}$ とする LED チップ (chip) 10 とした。

10 【0053】n 形および p 形オーミック電極 108、109 間に LED 駆動用電流を流通した。電流-電圧 (I-V 特性) は発光部 106 の良好な pn 接合特性に基づく正常な整流特性を示した。I-V 特性から求めた順方向電圧 (V_f) は約 3.1 V (但し、順方向電流を 20 mA とする。) となった。また、逆方向電圧は約 15 V (但し、逆方向電流を $10 \mu\text{A}$ とする) となった。順方向に 20 ミリアンペア (mA) の動作電流を流通した際には、発光中心波長を約 460 nm とする青色光が射出された。発光スペクトルの半値幅は約 18 nm であった。

20 一般的な積分球を利用して測定されるチップ状態での発光強度は約 16 マイクロワット (μW) となり、高発光強度の III 族窒化物半導体 LED が提供された。

【0054】(実施例 2) 実施例 1 に記載の積層構造体に於いて、高温結晶層 102-2 のみを砒化窒化ガリウム ($\text{GaNo}_{0.98}\text{As}_{0.02}$) 層に変更し、他の構成層は実施例 1 と同一として LED を構成した。立方晶 $\text{GaNo}_{0.98}\text{As}_{0.02}$ 層 (格子定数 = 4.533 \AA) と $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{No}_{0.97}\text{Po}_{0.03}$ 下部クラッド層 (格子定数 = 4.526 \AA) との格子ミスマッチ度は高温結晶層の格子定数を基準として約 0.2% の格子整合の関係となった。

30 【0055】実施例 1 に記載の如く形成した n 型および p 型オーミック電極間に 20 mA の順方向電流を流通したところ、中心波長を約 460 nm とする青色光が射出された。順方向電圧 (V_f) は約 3.1 V となった。チップ状態での発光強度は約 $15 \mu\text{W}$ であり、高発光強度の III 族窒化物半導体 LED が提供された。

【0056】(実施例 3) リン (P) ドーピングの n 形で (111) 面を有する Si 単結晶基板 201 上に、ジボラン (B_2H_6) / $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{AsH}_3/\text{H}_2$ 系減圧 MOCVD 法で 400 °C で砒化硼素・ガリウム ($\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) から構成した低温結晶層 202 を積層させた。硼素 (B) 組成比 (=X) は Si 単結晶に格子整合する 0.25 とした。低温結晶層 202-1 は約 1.3×10^4 パスカル (Pa) の減圧下で成長させた。低温結晶層 202-1 の層厚は約 15 nm とした。

40 【0057】断面 TEM 法での観察に依れば、成膜時のアズーグロウン (as-grown) 状態の $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 低温結晶層 202-1 では、Si 単結晶基板 201 との接合面から大凡、3 nm に至る領域は単結晶となっていた。また、 $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 低温結晶層 20

2-1とn形Si単結晶基板201とは、剥離は認められず良好な密着性が保持された。低温結晶層202-1の上部は非晶質体を主体として構成されていた。

【0058】 $\text{Bo.}_{25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 低温結晶層202-1上には、上記の減圧MOCVD反応系を利用して、950℃で硼素組成(=X)に組成勾配を付与したSiドープの $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 高温結晶層202-2を積層した。硼素(B)の組成比は、高温結晶層202-2の層厚の増加方向に0.02より1.0に直線的に増加させた。即ち、組成勾配を付した高温結晶層202-2の表面はリン化硼素(BP)層とした。硼素(B)の組成勾配は、MOCVD反応系へのジボランの供給量を経時的に一律に増加させ、逆にトリメチルガリウムの供給量を一律に減少させて付した。層厚は約370nmとした。高温結晶層202-2の成長時の反応系の圧力は約 $1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ に設定した。 $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 組成勾配($X=0.02 \rightarrow 1.0$)層からなる高温結晶層202-2の成長時には、ジシラン(Si_2H_6)- H_2 混合ガスを使用してSiをドーピングした。キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に設定した。X線回折分析法での解析に依れば、高温結晶層202-2は(111)配向性の立方晶の $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($X=0.02 \rightarrow 1.0$)結晶層であると認められた。

【0059】高温結晶層202-2とした $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 組成勾配層の成膜を終了した後では、 $\text{Bo.}_{25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 低温緩衝層202-1内部の非晶質体の大部分は、 as-grown 状態でSi単結晶基板201との境界領域に存在していた単結晶層を基として単結晶化した。また、 $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($X=0.02 \rightarrow 1.0$)高温結晶層202-2は、Si単結晶と格子整合する組成の $\text{Bo.}_{25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ (格子定数=5.431Å)からなる低温結晶層202-1上に設けたため、剥離することのない連続膜となった。緩衝層202は上記の低温結晶層202-1及び高温結晶層202-2の重層構造から構成した。

【0060】高温結晶層202-2上には、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}/(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{C}_5\text{H}_5\text{In}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系減圧MOCVD法により1050℃でn形 $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{No.}_{97}\text{Po.}_{03}$ からなる下部クラッド層203を設けた。組成勾配を付した $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($X=0.02 \rightarrow 1.0$)高温結晶層202-2の表面をなすBP層(格子定数=4.538Å)と $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{No.}_{97}\text{Po.}_{03}$ 層(格子定数=4.534Å)との格子ミスマッチ度はBP単結晶の格子定数を基準にして約0.09%であり、格子整合の関係となった。下部クラッド層203の成長時には、 Si_2H_6 - H_2 混合ガスを使用してSiをドーピングした。下部クラッド層203のキャリア濃度は約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とし、また、層厚は約300nmとした。

【0061】下部クラッド層203の上には、(C

$\text{H}_3)_3\text{Ga}/\text{C}_5\text{H}_5\text{In}/\text{NH}_3/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系減圧MOCVD法により950℃で立方晶のn形 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{No.}_{97}\text{Po.}_{03}$ (格子定数=4.585Å)を主体相とする多相構造の発光層204を積層した。多相構造発光層204の成長に際しては、ガリウム源及びインジウム源としたトリメチルガリウム($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)及びシクロペンタジエニルインジウム($\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$)を予めMOCVD反応系に供給しておき、その供給を開始して30秒を経過した後、他のIII族源及びV族源を供給する手段を採った。立方晶の発光層204の主体相と下部クラッド層203との格子ミスマッチ度は、下部クラッド層203の格子定数を基準にして、約+1.1%の格子整合の関係となった。多相構造発光層204を構成する従属相は窒素組成比を大凡、0.90~0.95とする GaInNP から構成されていた。発光層204の層厚は約80nmとした。

【0062】多相構造発光層204の上には、マグネシウム(Mg)をドーピングしたp形 $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{No.}_{97}\text{Po.}_{03}$ (格子定数=4.534Å)からなる上部クラッド層205を積層した。上部クラッド層205は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}/(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{C}_5\text{H}_5\text{In}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系減圧MOCVD法により1050℃で成長した。上部クラッド層205のキャリア濃度は $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は約10nmとした。下部クラッド層203、多相構造発光層204、及び上部クラッド層205とから格子整合系のpn接合型のDH構造の発光部206を構成した。

【0063】上部クラッド層205上には、p形砒化硼素(BAs)からなるコンタクト層207を積層させた。コンタクト層207をなすMgドープBAs層は、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{AsH}_3/\text{H}_2$ 系常圧MOCVD法により、950℃で成長させた。コンタクト層207の層厚は約50nmとし、また、キャリア濃度は約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に設定した。

【0064】上記の各層の積層が終了したn形Si単結晶基板201の裏面には、アルミニウム(Al)からなるn形オーミック(Ohmick)電極209を形成した。また、コンタクト層207の表面の中央には、金(Au)からなるp形オーミック電極208を配置した。p形オーミック電極208の直径は約110μmとした。然る後、基板201としたSi単結晶を[211]方向に平行及び垂直な方向に裁断して、一辺を約260μmとするLEDチップ(chip)20となした。

【0065】p形およびn形オーミック電極208、209間にLED駆動用電流を流通した。電流-電圧(I-V特性)は発光部206の良好なpn接合特性に基づく正常な整流特性を示した。I-V特性から求めた順方向電圧(Vf)は約3.2V(但し、順方向電流を20mAとする。)となった。また、逆方向電圧は約15V

(但し、逆方向電流を $10 \mu A$ とする。) となった。順方向に 20 ミリアンペア (mA) の動作電流を通流した際には、発光中心波長を約 404 nm とする青紫色光が出射された。発光スペクトルの半値幅は約 22 nm であった。一般的な積分球を利用して測定されるチップ状態での発光強度は約 14 マイクロワット (μW) となり、高発光強度の III 族窒化物半導体 LED が提供された。

【0066】

【発明の効果】本発明に依れば、導電性の Si 単結晶基板表面上に緩衝層を介して、窒素 (N) と窒素以外の第 V 族元素とを含む III 族窒化物半導体からなる障壁層と発光層とからなるヘテロ接合構造からなる発光部を設ける構成としたので、簡便な電極配置手段をもって、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0067】また、緩衝層を、低温で成長した低温結晶層と高温で成長した高温結晶層との重層構造から構成すると、緩衝層上には結晶性に優れた複 V 族混晶からなるヘテロ接合発光部を構成することができ、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0068】また、緩衝層を窒素 (N) と、リン (P) または砒素 (As) とを構成元素として含む III 族窒化物半導体から構成すると、緩衝層上に特に結晶性に優れた複 V 族混晶からなるヘテロ接合発光部を構成することができ、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0069】また、緩衝層を硼素 (B) と、リン (P) または砒素 (As) を構成元素として含む $III-V$ 族化合物半導体から構成すると、緩衝層上に特に結晶性に優れた複 V 族混晶からなるヘテロ接合発光部を構成することができ、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0070】また、障壁層を、緩衝層に格子整合する窒素 (N) と窒素以外の第 V 族元素とを含む複 V 族混晶層から構成すると、結晶性に優れた混晶層から格子整合系のヘテロ接合発光部を形成することができ、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0071】特に、障壁層を窒化リン化アルミニウム・ガリウム ($Al_xGa_{1-x}N_{1-y}Py$; $0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$) から構成すると、発光層との適度の障壁差を維持

しつつ、良好な結晶性を有する複 V 族混晶から発光部を構成することができるため、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0072】また、発光層を障壁層と格子ミスマッチ度にして $\pm 3\%$ 以下で格子整合する窒素 (N) と窒素以外の第 V 族元素とを含む III 族窒化物半導体から構成すると、結晶性に優れた発光層を含む発光部を構成することができるため、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0073】また、発光層を第 III 族構成元素または第 V 族構成元素の組成比を異にする複数の相からなる多相構造の結晶層から構成すると、高強度の発光をもたらす発光層を構成することができ、従って、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0074】特に、発光層を窒化リン化ガリウム・インジウム ($GaxIn_{1-x}N_{1-y}Py$; $0 \leq X \leq 1$, $0 < Y < 1$) から構成すると、発光強度の増大を来す発光層を含み、しかも格子整合系からなる発光部を構成することができるため、高発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を提供できる。

【0075】また、本発明の III 族窒化物半導体発光素子の製造方法は、上記のような特有の性能を有する III 族窒化物半導体発光素子を製造することができる III 族窒化物半導体発光素子の製造方法である。

【図面の簡単な説明】

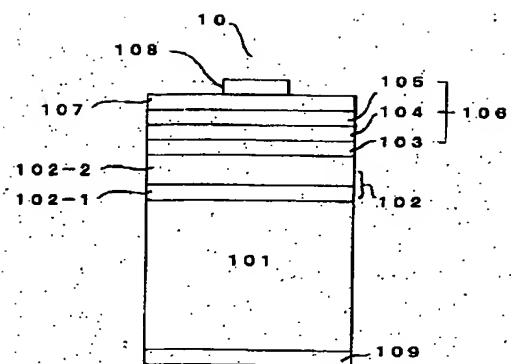
【図1】実施例1に係る LED の断面模式図である。

【図2】実施例2に係る LED の断面模式図である。

【符号の説明】

- 10、20 LED
- 101、201 Si 単結晶基板
- 102、202 緩衝層
- 102-1、202-1 低温結晶層
- 102-2、202-2 高温結晶層
- 103、203 下部クラッド層
- 104、204 発光層
- 105、205 上部クラッド層
- 106、206 発光部
- 107 電流拡散層
- 207 コンタクト層
- 108、209 n形オーミック電極
- 109、208 p形オーミック電極

【図1】



【図2】

